

⑩特許公報

④公告 昭和44年(1969)11月 7日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

④β-アリールーシンナモニトリル類の製造方法

①特 願 昭41-47085
②出 願 昭41(1966)7月20日
⑦発 明 者 阿部滋弘
横浜市南区井土ヶ谷中町104
同 佐藤菊正
横浜市港北区篠原町386
同 浅見忠雄
横浜市戸塚区平戸町940
同 甘粕健
藤沢市藤ヶ岡藤沢団地25の
101
同 板倉友憲
茅ヶ崎市茅ヶ崎6809の62
同 西尾成久
東京都港区赤坂青山高樹町18
⑧出 願 人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2の14
代 表 者 森本貢一
代 理 人 弁理士 山崎喜佐巳 外1名

発明の詳細な説明

本発明は、β-アリールーシンナモニトリル類の製造方法に関するものである。

本発明者は、フェノール又はO-位置に低級アルキル基を有するO-置換フェノールとベンゾイルアセトニトリルとを無水塩化アルミニウム、無水臭化アルミニウム、無水塩化アンチモン、三弗化硼素からなる群より選ばれた一種又は二種以上及び乾燥塩化水素又は乾燥臭化水素の存在のもとに反応せしめることによつて、相当するβ-アリールーシンナモニトリル類が良好な収率をもつて得られることを見出して、本発明を完成し、ここに提案するものである。

本発明によつて得られるβ-アリールーシンナモニトリル類は新規化合物であり、種々の有機化合物の合成中間体として有用な化合物である。例

えばβ-アリールーシンナモニトリル類は、モルヒネと類似の効果を示す様な麻酔剤を合成する場合の中間体として利用されている。又、β-アリールーシンナモニトリル類は、最近見出された化合物であるため、その用途の開発は今後ますます進むであろう。

次に本発明を更に具体的に説明する。

フェノール類とベンゾイルアセトニトリルとを、無溶媒又は各種溶媒中で、触媒及び乾燥ハロゲン化水素の存在のもとに反応せしめる。

フェノール類としては、フェノール又はO-位置に低級アルキル基、を有するO-置換フェノールが使用される。

本発明に於いて反応せしめられるフェノール又はO-置換フェノール及びベンゾイルアセトニトリルは、いずれも予め脱水乾燥し、でき得れば水分含有量を0.1%以下としたものを使用するのが望ましい。

フェノール類とベンゾイルアセトニトリルとを反応させる方法は、特に限定はなく、回分法、連続法等適宜の方法を用いることができるが、適当な溶媒にフェノール類とベンゾイルアセトニトリルを溶解懸濁せしめ、触媒を添加し、混合攪拌しつつ乾燥ハロゲン化水素ガスを吹込みつつ行う方が望ましい。

触媒としては、無水塩化アルミニウム、無水臭化アルミニウム、無水塩化アンチモン、三弗化硼素からなる群より選ばれた一種又は二種以上の触媒を使用する。使用される触媒の量は、ベンゾイルアセトニトリル1モルに対して1.5モル以上が適当であり、特に2~3モルが望ましい。触媒を前記範囲よりも過剰に使用することは差支えないのであるが、前記範囲以下では収率の低下をきたすために適当でない。

ハロゲン化水素としては、乾燥塩化水素又は乾燥臭化水素が使用される。ハロゲン化水素は、フェノール類とベンゾイルアセトニトリルとの反応の触媒として作用するとともに、脱水剤として作

3

用し、 β -アリーール-シンナモニトリル類の生成を促進するものと考えられる。ハロゲン化水素ガスの吹込み速度は、特に限定はないが、ベンゾイルアセトニトリル0.05モルに対して400~500ml/min程度が望ましく、過剰に吹込むことは差支えない。尚、フェノール類あるいはベンゾイルアセトニトリルに予め乾燥ハロゲン化水素を吹込んでおくことも差支えないが、反応中乾燥ハロゲン化水素の吹込みを行わないと、 β -アリーール-シンナモニトリル類は生成し難く、収率10

本発明に於けるフェノール類とベンゾイルアセトニトリルとの反応は、無溶媒でも行い得るが、適当な溶媒で行うことも可能である。適当な溶媒としては、エーテル類（例えばイソプロピルエーテル）、対称ハロアルカン（例えばテトラクロロエタン）、ニトロベンゼン、二硫化炭素等各種20のものを使用し得るが、特にハロゲン化水素を良く吸収する溶媒（例えばエーテル類）が望ましい。そして、ある場合には、溶媒を使用せずに溶媒を兼ねて大過剰のフェノール類を使用することも可能である。

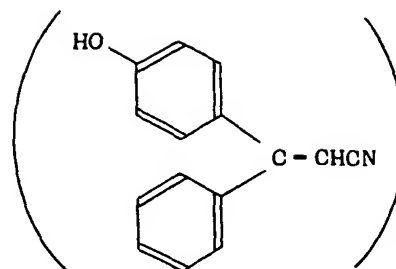
反応温度と反応時間は、フェノール類、触媒、ハロゲン化水素、溶媒の種類等により、又使用量によつて異なるが通常50~80℃の温度で4~8時間程度が適当である。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

水銀シールを備えた攪拌装置、防湿管を付した還流冷却器、ガス導入管、温度計等を有する4頸フラスコに、フェノール28g(0.3モル)、ベンゾイルアセトニトリル10g(0.069モル)35を入れ、冷却しつつ攪拌下に無水塩化アルミニウム16gを温度を20~30℃に保ちつつ徐々に添加する。次いで乾燥塩化水素ガスを400~500ml/minの割合で吹込み、反応液に飽和させる。飽和後約30分間位で温度を70℃迄上40昇せしめ、乾燥塩化水素ガスを400~500ml/minの速さで吹込みつつ、70~75℃において5時間加熱する。反応終了後、すみやかに冷却して主として β -(4-ヒドロキシフェニル)-シンナモニトリル

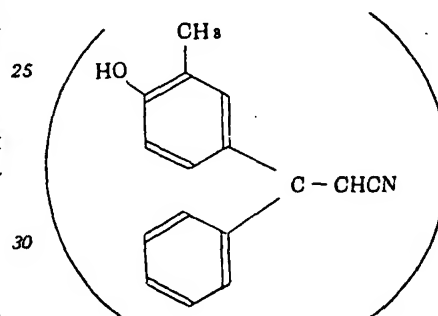
4



を含む反応混合物を得る。該反応混合物を、塩酸30mlを含む氷水約150mlで処理することによつて得られる結晶を濾別後、含水エタノール（エタノール：水=4：1）で再結晶することにより、融点162℃の β -(4-ヒドロキシフェニル)-シンナモニトリル6.6g(収率43%)を得た。

実施例 2

o-クレゾール5.4g(0.05モル)、ベンゾイルアセトニトリル7.3g(0.05モル)、イソプロピルエーテル70ml、無水塩化アルミニウム13.3g(0.1モル)を使用して、実施例1とはほぼ同様の操作で、 β -(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-シンナモニトリル



の7.1g(収率60%)を得た。融点は134.5~135℃である。

実施例 3

フェノール4.7g(0.05モル)、ベンゾイルアセトニトリル7.3g(0.05モル)、テトラクロロエタン70ml、無水臭化アルミニウム26.7g(0.1モル)を使用し、乾燥塩化水素の代わりに乾燥臭化水素を使用して、実施例1とはほぼ同様の操作で、 β -(4-ヒドロキシフェニル)-シンナモニトリル3.3g(収率30%)を得た。融点は162℃である。

45 実施例 4

5

〇-クレゾール 10.8 g (0.1 モル)、ベンゾ
イルアセトニトリル 14.5 g (0.1 モル) テトラ
クロエタン 150 ml、無水塩化アンチモン
59.8 g (0.2 モル) を使用して実施例 1 とほぼ
同様の操作で β -(3-メチル-4-ヒドロキシ
-フェニル)-シンナモニトリル 11.8 g (収率
50%) を得た。融点は 135℃ である。

実施例 5

フェノール 4.7 g (0.05 モル)、ベンゾ
イルアセトニトリル 7.3 g (0.05 モル)、三弗化硼
素エチルエーテラート 14.2 g (0.1 モル) を使
用して実施例 1 とほぼ同様の操作で β -(4-ヒ
ドロキシフェニル)-シンナモニトリル 3.6 g
(収率 33%) を得た。融点は 163℃ である。

実施例 6

フェノール 4.7 g (0.05 モル)、ベンゾ
イルアセトニトリル 7.3 g (0.05 モル)、ジソプ
ロピルエーテル 70 ml の混合物中に三弗化硼素ガ
スを飽和せしめ、次いで実施例 1 とほぼ同様の操
作で β -(4-ヒドロキシフェニル)-シンナモ
ニトリル 3.5 g (収率 32%) を得た。融点は
162.5~163℃ であつた。

実施例 7

フェノール 23.5 g (0.25 モル)、ベンゾ
イルアセトニトリル 7.3 g (0.05 モル)、無水塩
化アルミニウム 6.7 g (0.05 モル) 及び無水臭
化アルミニウム 13.3 g (0.05 モル) を使用し
て実施例 1 とほぼ同様の操作で β -(4-ヒド
ロキシフェニル)-シンナモニトリル 4.4 g (収率

6

40%) を得た。融点は 162~163℃ である。

実施例 8

フェノール 23.5 g (0.25 モル)、ベンゾ
イルアセトニトリル 7.3 g (0.05 モル)、無水塩
化アルミニウム 15.3 g (0.1 モル) 及び無水塩
化アンチモン 14.9 g (0.05 モル) を使用して
実施例 1 とほぼ同様の操作で β -(4-ヒドロキ
シフェニル)-シンナモニトリル 5.0 g (収率
45%) を得た。融点は 161.5~162℃ であ
る。

尚、実施例 1~8 で得られた β -アリール-シン
ナモニトリル類は、赤外吸収スペクトル法及び核
磁気共鳴法によつてその構造を確認した。

本発明の方法は、種々の有機化合物の合成中間
体として有用な β -アリール-シンナモニトリル
類を収率良く、容易に製造することを可能ならし
め、産業利用上極めて有益なものであるが、本発
明は上記説明に限定されることなく適宜変更でき
る。

特許請求の範囲

1 フェノール又は〇-位置に低級アルキル基を
有する〇-置換フェノールとベンゾイルアセトニ
トリルとを、無水塩化アルミニウム、無水臭化ア
ルミニウム、無水塩化アンチモン、三弗化硼素か
らなる群より選ばれた一種又は二種以上及び乾燥
塩化水素又は乾燥臭化水素の存在のもとに反応せ
しめることを特徴とする β -アリール-シンナモ
ニトリル類の製造方法。